

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP02002198333A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002198333 A

TITLE: METAL POLISHING LIQUID AND SUBSTRATE
POLISHING METHOD USING IT

PUBN-DATE: July 12, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KURATA, YASUSHI	N/A
KAMIGATA, YASUO	N/A
UCHIDA, TAKESHI	N/A
TERASAKI, HIROKI	N/A
IGARASHI, AKIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2001316955

APPL-DATE: November 15, 1999

INT-CL (IPC): H01L021/304, B24B037/00 , H01L021/3205

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal polishing liquid which can effectively remove an excess layer of formed film and a flattening of a buried film of metal, etc., and carries out easily a control of process, and enables a formation of a buried pattern of a metal film having high reliability, and to provide a substrate polishing method using it, in a recess

CMP technology of a
formation of a buried metal wiring, etc.

SOLUTION: The polishing liquid contains an oxidizer of metal, a solvent of metal oxide, a protective-film forming agent, an aqueous polymer, and water, and has a polishing-pressure-dependent inflection point of a polishing speed. Where a preset polishing pressure is P , an effective polishing pressure of a recess of substrate with a pattern formed is defined as P_1 and an effective polishing pressure of the recess is defined as P_2 then, the metal polishing liquid whose composition of polishing liquid is regulated so that a pressure P' having an inflection point at a polishing speed of a substrate without a pattern that meets $P_1 < P < P' < P_2$, is used.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-198333
(P2002-198333A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 C 3 C 0 5 8 6 2 2 D 5 F 0 3 3 6 2 2 K 6 2 2 X
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-316955(P2001-316955)
(62) 分割の表示 特願平11-323990の分割
(22) 出願日 平成11年11月15日 (1999.11.15)

(71) 出願人 000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(72) 発明者 倉田 靖
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内
(72) 発明者 上方 康雄
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内
(74) 代理人 100071559
弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属用研磨液及びそれを用いた基板の研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 金属埋め込み配線形成等のリセスCMP技術において、金属等の埋め込み膜の余分な成膜層の除去及び平坦化を効率的に、かつプロセス管理も容易に行うことができ、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた基板の研磨方法を提供する。

【解決手段】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水を含有し、研磨速度に研磨圧力依存性の変曲点を有する研磨液であって、設定研磨圧力がPの場合、パターンの形成された基板の凹部の実効研磨圧力をP₁、凸部の実効研磨圧力をP₂とすると、パターンのない基板の研磨速度に変曲点が現れる圧力P'がP₁<P<P'<P₂となるように研磨液組成を調整した金属用研磨液を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水を含む、研磨速度に研磨圧力依存性の変曲点を有する研磨液であって、設定研磨圧力がPの場合、パターン形成された基板の凹部の実効研磨圧力を P_1 、凸部の実効研磨圧力を P_2 とすると、パターンのない基板の研磨速度に変曲点が現れる圧力 P' が $P_1 < P < P' < P_2$ となるように研磨液組成を調整した金属用研磨液。

【請求項2】 水溶性ポリマの重量平均分子量が500以上、少なくとも1種以上を用いる請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項3】 水溶性ポリマが、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸の塩及びビニル系ポリマから選ばれた少なくとも1種である請求項1または請求項2に記載の金属用研磨液。

【請求項4】 金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項5】 酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸から選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項6】 保護膜形成剤が、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項7】 金属用研磨液に、固体砥粒を添加する請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項8】 固体砥粒が、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニアより選ばれた少なくとも1種である請求項7に記載の金属用研磨液。

【請求項9】 研磨される金属膜が、銅、銅合金及びそれらの酸化物から選ばれた少なくとも1種を含む請求項1ないし請求項8のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項10】 研磨される金属のバリア層が、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物である請求項1ないし請求項9のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項11】 研磨定盤の研磨布上に請求項1ないし請求項10のいずれかに記載の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法であって、パターンのない基板の研磨速度に変曲点が現れる圧力が P' になる研磨液組成の場合に、パターン形成された基板の凹部の実効研磨圧力を P_1 、凸部の実効研磨圧力を P_2 とすると、設定研磨荷重 P を $P_1 < P < P' < P_2$ となるように調整すること

を特徴とする基板の研磨方法。

【請求項12】 請求項1ないし請求項10のいずれかに記載の研磨液で基板を研磨する方法であって、パターンのない基板の研磨速度に変曲点が現れる圧力が P' になる研磨液組成の場合に、研磨荷重の設定値を研磨途中で変える研磨方法であり、研磨開始時の研磨荷重 P_F と後半の研磨荷重 P_L が $P_F < P' < P_L$ であることを特徴とする基板の研磨方法。

【請求項13】 請求項1ないし請求項10のいずれかに記載の研磨液で基板を研磨する方法であって、パターンのない基板の研磨速度に変曲点が現れる圧力が P' になる研磨液組成の場合に、研磨荷重の設定値を研磨途中で変える研磨方法であり、研磨開始時の研磨荷重 P_F と後半の研磨荷重 P_L が $P_L < P' < P_F$ であることを特徴とする基板の研磨方法。

【請求項14】 請求項1ないし請求項10のいずれかに記載の研磨液で基板を研磨する方法であって、パターンの形成された基板の凹部の研磨速度を R_1 、凸部の研磨速度を R_2 とすると、凹部と凸部の段差が100nm以下になるまでの R_2/R_1 が $4 \leq R_2/R_1$ であり、 $0 < R_1 < 150 \text{ nm/min}$ 、 $0 < R_2 < 800 \text{ nm/min}$ であり、凹部と凸部の段差が100nm以下になると R_1 、 $R_2 < 150 \text{ nm/min}$ になることを特徴とする基板の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に半導体デバイスの配線工程における金属用研磨液及びそれを用いた基盤の研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路(LSI)の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨(CMP)法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号に開示されている。

【0003】また、最近ではLSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

【0004】金属のCMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤(プラテン)上に研磨布(パッド)を貼り付け、研磨布表面を金属用研磨液で浸し、基板の金属膜を形成

した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（研磨圧力或いは研磨荷重）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0005】CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基板表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌（Journal of Electrochemical Society）の第138巻11号（1991年発行）の3460～3464頁に開示されている。

【0006】CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであると解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の酸化層も溶解（エッチング）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護膜形成剤の効果のバランスを取ることが重要であり、凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

【0007】このように酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP速度（CMPによる研磨速度）が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷（ダメージ）も低減される効果が得られる。

【0008】しかしながら、従来の固体砥粒を含む金属用研磨液を用いてCMPによる埋め込み配線形成を行う場合には、（1）埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方的に腐食されて皿の様に窪む現象（ディッシング）の発生、配線密度の高い部分で絶縁膜も研磨されて金属配線の厚みが薄くなる現象（エロージョン或いはシニング）の発生、（2）固体砥粒に由来する研磨傷（スクラッチ）の発生、（3）研磨後の基板表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスが複雑であること、（4）固体砥粒そのものの原価や廃液処理に起因するコストアップ、等の問題が生じる。

【0009】ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶

解剤及びBTA（ベンゾトリアゾール）を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

【0010】銅または銅合金のダマシン配線形成やタングステン等のプラグ配線形成等の金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である二酸化シリコン膜の研磨速度も大きい場合には、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるエロージョンが発生する。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じるために、研磨される金属膜に対して二酸化シリコン膜の研磨速度が十分小さい特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化シリコンの研磨速度を抑制することにより、研磨液のpHを $pK_a - 0.5$ よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば特許第2819196号公報に記載されている。

【0011】一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止のためにバリア層として、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかし、これらのバリア層導体膜は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高いために、銅または銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分なCMP速度が得られない場合が多い。そのような研磨液で、バリア層も連続して研磨しようとする、銅或いは銅合金部のディッシングが発生してしまう。そこで、銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層導体を研磨する第2工程からなる2段研磨方法が検討されている。

【0012】銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層を研磨する第2工程からなる2段研磨方法では、被研磨膜の硬度や化学的性質が異なり、また銅或いは銅合金の研磨速度を変える必要があるために、研磨液のpH、砥粒及び添加剤等の組成物について、かなり異なる性質のものが検討されている。

【0013】【発明が解決しようとする課題】ディッシングやエロージョンの少ない良好な電気特性を有する埋め込み配線を形成するためには、第1工程である銅合金等金属の研磨において、研磨速度をエッチング速度に対し十分に大きいだけでなく、パターン凸部を凹部に対し選択的に研磨する金属用研磨液が望まれていた。本発明は、金属埋め込み配線形成等のリセスCMP技術において、金属等の埋め込み膜の余分な成膜層の除去及び平坦化を効率的に、かつプロセス管理も容易に行うことができ、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた基板の研磨方法を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1)：金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水を含有し、研磨速度に研磨圧力依存性の変曲点を有する研磨液であって、設定研磨圧力がPの場合、パターンの形成された基板の凹部の実効研磨圧力を P_1 、凸部の実効研磨圧力を P_2 とすると、パターンのない基板の研磨速度に変曲点が現れる圧力 P' が $P_1 < P < P' < P_2$ となるように研磨液組成を調整した金属用研磨液である。その結果、金属埋め込み配線形成等の平坦化を効率的、高レベルに行うことが可能である。通常の研磨条件において、研磨速度は研磨圧力に比例した特性を示すのが一般的である。本発明において、研磨速度に研磨圧力依存性の変曲点を有する研磨液とは、パターンのない基板の研磨速度がある研磨圧力まで充分小さく、変曲点となる圧力より大きい研磨圧力では変曲点以下の研磨圧力の研磨速度よりも充分大きい研磨速度特性が得られる研磨液を意味し、水溶性ポリマの分子量及び濃度等の組成により変曲点が現れる研磨圧力が変わる特性を示すものをいう。本発明では、(2)：水溶性ポリマの重量平均分子量が500以上の少なくとも1種以上を用いる上記(1)に記載の金属用研磨液であると好ましい、(3)：水溶性ポリマが、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸の塩及びビニル系ポリマから選ばれた少なくとも1種である上記(1)または(2)に記載の金属用研磨液であると好ましい、(4)：金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも1種である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の金属用研磨液であると好ましい、(5)：酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアモニウム塩及び硫酸から選ばれた少なくとも1種である上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の金属用研磨液であると好ましい、(6)：保護膜形成剤が、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種である上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の金属用研磨液であると好ましい、(7)：金属用研磨液に、固体砥粒を添加する上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の金属用研磨液であると好ましい、(8)：固体砥粒が、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニアより選ばれた少なくとも1種である上記(7)に記載の金属用研磨液であると好ましい、(9)：研磨される金属膜が、銅、銅合金及びそれらの酸化物から選ばれた少なくとも1種を含む上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の金属用研磨液であると好ましい、(10)：研磨される金属のバリア層が、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物である上記(1)ないし(9)のいずれかに記載の金属用研磨液であると好ましい。また、本発明は、(11)：研磨定盤の研磨布上に上記(1)ないし(10)のいずれかに記載の金属

用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法であって、パターンのない基板の研磨速度に変曲点が現れる圧力が P' になる研磨液組成の場合に、パターンの形成された基板の凹部の実効研磨圧力を P_1 、凸部の実効研磨圧力を P_2 とすると、設定研磨荷重 P を $P_1 < P < P' < P_2$ となるように調整する基板の研磨方法である。さらに、(12)：上記(1)ないし(2)のいずれかに記載の研磨液で基板を研磨する方法であって、パターンのない基板の研磨速度に変曲点が現れる圧力が P' になる研磨液組成の場合に、研磨荷重の設定値を研磨途中で変える研磨方法であり、研磨開始時の研磨荷重 P_F と後半の研磨荷重 P_L が $P_F < P' < P_L$ であることを特徴とする基板の研磨方法である。また、(13)：上記(1)ないし(10)のいずれかに記載の研磨液で基板を研磨する方法であって、パターンのない基板の研磨速度に変曲点が現れる圧力が P' になる研磨液組成の場合に、研磨荷重の設定値を研磨途中で変える研磨方法であり、研磨開始時の研磨荷重 P_F と後半の研磨荷重 P_L が $P_L < P' < P_F$ であることを特徴とする基板の研磨方法であり、上記(1)ないし(10)のいずれかに記載の研磨液で基板を研磨する方法であって、パターンの形成された基板の凹部の研磨速度を R_1 、凸部の研磨速度を R_2 とすると、凹部と凸部の段差が100nm以下になるまでの R_2/R_1 が $4 \leq R_2/R_1$ であり、 $0 < R_1 < 150 \text{ nm/min}$ 、 $0 < R_2 < 200 \text{ nm/min}$ であり、凹部と凸部の段差が100nm以下になると R_1 、 $R_2 < 150 \text{ nm/min}$ になることを特徴とする基板の研磨方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の基板の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨することができる。

【0016】本発明は、エッチング速度に対しCMP速度が十分大きく、研磨速度に研磨圧力依存性の変曲点を与える組成の研磨液である。設定研磨圧力がPの場合、パターンの形成された基板の凹部の実効研磨圧力を P_1 、凸部の実効研磨圧力を P_2 とすると、パターンのない基板の研磨速度に変曲点が現れる圧力 P' が $P_1 < P < P' < P_2$ となるように組成を調整した研磨液により、被研磨金属膜のパターン形状に応じて変曲点が現れる圧力よりも高い研磨圧力がかかる凸部を選択的に研磨する特性を実現することができる。また、平坦化された後の研磨速度は、変曲点が現れる圧力よりも小さい設定研磨圧力の研磨速度になるために、平坦化後の研磨が遅くなるので研磨時間によるプロセス管理が容易になる。この添加剤による研磨速度の研磨圧力依存性については、文献(IEDM96 Proceedings(1996) p.349-352等)で報告

されている。その結果、高効率、高レベルに、パターン密度、サイズ依存性の少ない平坦化を実現する金属用研磨液を提供することができる。

【0017】本発明の保護膜形成剤は、銅とキレート錯体を生じやすいもの、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、ベンゾトリアゾール等の含窒素化合物を用いると好ましい。これらの金属表面保護膜形成効果は極めて強く、例えば金属用研磨液中に0.5重量%以上を含ませると銅合金膜はエッチングはおろかCMPすらされなくなる。これに対し、本発明者らは、保護膜形成剤と水溶性ポリマを併用することにより、銅合金等の金属層の十分に低いエッチング速度を維持したまま高いCMP速度が得られることを見出した。しかもこのような研磨液を用いることにより、研磨液に固体砥粒を含ませなくとも実用的なCMP速度での研磨が可能になることを見出した。これは従来の固体砥粒の摩擦による削り取りの効果に対して研磨パッドの摩擦による削り取りが発現されたためと考えられる。その結果、銅及びバリア層及び絶縁膜層の研磨は、固体砥粒に対し研磨パッドによる摩擦ではほとんど進行しないことから、金属層とバリア層及び金属層と絶縁膜層の高い研磨速度比が得られる。

【0018】本発明においては、表面に凹部を有する基板上に銅、銅合金（銅/クロム等）を含む金属膜を形成・充填する。この基板を本発明による金属用研磨液を用いてCMPすると、基板の凸部の金属膜が選択的にCMPされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。本発明の金属用研磨液では、実質的に固体砥粒を含まなくとも良く、固体砥粒よりもはるかに機械的に柔らかい研磨パッドとの摩擦によってCMPが進むために、ディッシング及びエロージョン等の平坦化特性が良いが、パターン凸部を選択的に研磨する荷重依存性を有するために更に優れた平坦化特性を実現し、プロセス管理も容易に行うことができる。また、金属とそのバリア層の研磨速度比（金属/バリア層）及び金属と絶縁膜層（金属/絶縁膜層）の研磨速度比が高く、研磨傷も劇的に低減される。本発明の金属用研磨液は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水を必須成分とする。固体砥粒は実質的に含まれなくとも良い。

【0019】金属の酸化剤としては、過酸化水素（ H_2O_2 ）、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基板が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないもので、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基板が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0020】酸化金属溶解剤は、水溶性のものが好ましく、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸から選ばれる少なくとも1種であると好ましい。以下の群から選ばれたものの水溶液が適している。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、*n*-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、*n*-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、*n*-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等及びそれらの有機酸のエステル、有機酸のアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等、クロム酸等又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中ではギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜に対して好適である。これらは保護膜形成剤とのバランスが得やすい点で好ましい。特に、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸については実用的なCMP速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

【0021】保護膜形成剤は、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種であると好ましい。以下の群から選ばれたものが好適である：アンモニア；ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン等のアルキルアミンや、エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム及びキトサン等のアミン；グリシン、L-アラニン、 β -アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アコトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3,5-ジヨード-L-チロシン、 β -(3,4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシ 40
ン、4-ヒドロキシー-L-プロリン、L-システイン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-システイン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-システイン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 δ -ヒドロキシー-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アバミン、アンギオ

テンシンI、アンギオテンシンII及びアンチバイン等のアミノ酸；ジチゾン、クアロイン（2，2'-ビキノリン）、ネオクアロイン（2，9-ジメチル-1，10-フェナントロリン）、バソクアロイン（2，9-ジメチル-4，7-ジフェニル-1，10-フェナントロリン）及びキューベラゾン（ビスシクロヘキサノンオキサリルヒドラゾン）等のイミン；ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオアロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール、1，2，3-トリアゾール、1，2，4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1，2，4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシアロピルベンゾトリアゾール、2，3-ジカルボキシアロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1，2，3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル)-N-(1，2，4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等のアゾール；ノニルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、トリアジンチオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール等のメルカプタン、及びグルコース、セルロース等の糖類が挙げられる。その中でもキトサン、エチレンジアミンテトラ酢酸、レートリアトファン、キューベラゾン、トリアジンジチオール、ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシルベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾールが高いCMP速度と低いエッチング速度を両立する上で好ましい。

【0022】水溶性ポリマとしては、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸の塩及びビニル系ポリマから選ばれた少なくとも1種であると好ましく、以下の群から選ばれたものが好適である。アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン及びアルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム

塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ等が挙げられる。但し、適用する基板が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基板がガラス基板等である場合はその限りではない。その中でもペクチン酸、寒天、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドン、それらのエステル、塩、及びそれらのアンモニウム塩が好ましい。

【0023】金属の酸化剤成分の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して、0.003~0.7molとすることが好ましく、0.03~0.5molとすることがより好ましく、0.2~0.3molとすることが特に好ましい。この配合量が、0.003mol未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低く、0.7molを超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0024】本発明における酸化金属溶解剤成分の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して0.0001~0.005molとすることが好ましく、0.00005~0.0025molとすることがより好ましく、0.0005mol~0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0025】保護膜形成剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して0.0001~0.05molとすることが好ましく0.0003~0.005molとすることがより好ましく、0.0005~0.0035molとすることが特に好ましい。この配合量が0.0001mol未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、0.05molを超えるとCMP速度が低くなってしまう傾向がある。

【0026】水溶性ポリマの配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して0.001~0.3重量%とすることが好ましく0.003~0.1重量%とすることがより好ましく0.01~0.08重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、エッチング抑制において保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり0.3重量%を超えるとCMP速度が低下してしまう傾向がある。水溶性ポリマの重量平均分子量は500以上とすることが好ましく、1500以上とすることがより好ましく5000以上とすることが特に好ましい。重量平均分子量の上限は特に規定するもの

ではないが、溶解性の観点から500万以下である。重量平均分子量が500未満では高いCMP速度が発現しない傾向にある。本発明では、重量平均分子量が500以上の少なくとも1種以上の水溶性ポリマを用いることが好ましい。

【0027】本発明を適用する金属膜としては、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物（以下銅合金という）から選ばれた少なくとも1種を含む積層膜である。

【0028】本発明を適用する金属膜としては、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物から選ばれた少なくとも1種の金属バリア層を含む積層膜である。

【0029】本発明の金属用研磨液には、固体砥粒を添加しても良い。固定砥粒としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒のいずれでもよいが、研磨液中での分散安定性が良く、CMPにより発生する研磨傷（スクラッチ）の発生数の少ない、平均粒径が100nm以下のコロイダルシリカ、コロイダルアルミナが好ましい。コロイダルシリカはシリコンアルコキシドの加水分解または珪酸ナトリウムのイオン交換による製造方法が知られており、コロイダルアルミナは硝酸アルミニウムの加水分解による製造方法が知られている。砥粒の添加量は全重量に対して0.01重量%から10重量%であることが好ましく、0.05重量%から5重量%の範囲であることがより好ましい。この配合量が0.01%以下では砥粒を含有する効果がなく、10重量%以上ではCMPによる研磨速度は飽和し、それ以上加えても増加は見られない。

【0030】本発明の基板の研磨方法は、パターンのない基板の研磨速度に変曲点が現れる圧力が P' になる研磨液組成の場合に、パターン形成された基板の凹部の実効研磨圧力を P_1 、凸部の実効研磨圧力を P_2 とすると、設定研磨荷重 P を $P_1 < P < P'$ となるように調整する。それにより、パターン凸部を選択的に研磨し、平坦化後の研磨速度を十分小さくすることができるために、研磨の終点管理等のプロセス時間管理が容易になる。また、パターン平坦化効率に合わせて、埋め込み金属の成膜量を調整することができる。

【0031】本発明の基板の研磨方法は、パターンのない基板の研磨速度に変曲点が現れる圧力が P' になる研磨液組成の場合に、研磨荷重の設定値を研磨途中で変える研磨方法であり、研磨開始時の研磨荷重 P_F と後半の研磨荷重 P_L が $P_F < P' < P_L$ である。研磨開始時の研磨荷重 P_F では、パターン凸部を選択的に研磨することができ、平坦化後に研磨荷重を P_L に変えることによって、バリア金属上に残った金属膜を高速に除去することができる。

【0032】本発明の基板の研磨方法は、パターンのない

基板の研磨速度に変曲点が現れる圧力が P' になる研磨液組成の場合に、研磨荷重の設定値を研磨途中で変える研磨方法であり、研磨開始時の研磨荷重 P_F と後半の研磨荷重 P_L が $P_L < P' < P_F$ である。研磨開始時の研磨荷重 P_F で高速に研磨した後に、研磨途中で研磨荷重を P_L に変えることによって、パターン凸部を選択的に研磨して平坦化することができる。

【0033】本発明の基板の研磨方法は、パターン形成された基板の凹部の研磨速度を R_1 、凸部の研磨速度を R_2 とすると、凹部と凸部の段差が100nm以下になるまでの R_2/R_1 が、 $4 \leq R_2/R_1$ であり、 $0 < R_1 < 150 \text{ nm/min}$ 、 $0 < R_2 < 800 \text{ nm/min}$ であり、凹部と凸部の段差が100nm以下になると R_1 、 $R_2 < 150 \text{ nm/min}$ になる。凹部と凸部の段差が100nm以下になるまでは、パターン凸部を凹部に対し4倍以上の選択比で研磨して平坦化することが可能であり、その時の凸部の研磨速度は800nm/minを超えない範囲であるので、凹部の研磨速度は150nm/minを超えない範囲でないと平坦化が効率的に進まない。また、凹部と凸部の段差が100nm以下になりと凸部及び凹部の研磨速度とも150nm/minを超えない範囲でないと、研磨の終点管理が難しくオーバー研磨した時のディッシング及びエロージョンが大きくなってしまふ。

【0034】本発明の基板の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨布への押し付け圧力が9.8~98KPa（100~1000gf/cm²）であることが好ましく、CMP速度のウエハ面内均一性及びパターン平坦性を満足するためには、9.8~49KPa（100~500gf/cm²）であることがより好ましい。研磨している間、研磨布には金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

【0035】本発明の研磨速度の荷重依存性に変曲点を有する金属用研磨液、及び研磨荷重によりパターン凸部と凹部の研磨速度を調整する基板の研磨方法により、デ

イッティング及びエロージョンが少ない金属埋め込み配線を形成することができる。また、実質的に固体砥粒なしでも研磨布との摩擦によって銅合金等の金属膜のCMP平坦化が可能であるために、金属とそのバリア層の研磨速度比(金属/バリア層)及び金属と絶縁膜層(金属/絶縁膜層)の研磨速度比が高い特性が得られる金属用研磨液を提供することができる。その結果、2段研磨プロセスの銅合金等の1段目研磨において、バリア層や絶縁膜層がストッパーになることにより、研磨時間管理も容易に面内均一性に優れた研磨を実現することができる。その結果、エロージョン等による配線厚みの減少による電気特性のばらつきを低減することが可能である。また、固体砥粒を含有しないために研磨傷も劇的に低減される。この金属用研磨液においては、水溶性ポリマの分子量及び添加濃度により、変曲点を有する研磨速度の荷重依存性が変化するもので、設定したい研磨荷重に対応して水溶性ポリマの組成を調整する必要がある。或いは、研磨液の組成で決まる研磨速度の荷重依存性に合わせて、設定荷重を調整しても同様の効果が得られる。一方、荷重依存性の保護膜形成剤と水溶性ポリマを併用したことにより、エッチングは抑制するが研磨布による摩擦に対しては金属表面保護膜として機能せずにCMPが進行すると推定される。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

(金属用研磨液の作製) 酸化金属溶解剤としてDL-リンゴ酸(試薬特級) 0.15重量部に水69.6重量部を加えて溶解し、これに保護膜形成剤としてベンゾトリアゾール0.2重量部及び水溶性ポリマ0.05重量部(固形分量)を加えた。水溶性ポリマを0.15重量部加える場合には水を0.1重量部減らした。最後に金属の酸化剤として過酸化水素水(試薬特級、30重量%水溶液) 30.0重量部を加えて得られたものを金属用研磨液とした。実施例5では、実施例1の研磨液組成に砥粒として粒径100nmのコロイダルシリカを1重量部添加した(水を68.6重量部とした)。コロイダルシリカは、テトラエトキシシランのアンモニア水溶液中で加水分解したものを使用した。比較例1は実施例1の組成から水溶性ポリマを抜いた組成(水を69.65重量部とした組成)、比較例2は実施例1の組成からBTAを抜いた組成(水を69.8重量部とした組成)で行った。実施例1～5及び比較例1～2では、表1に記した各種保護膜形成剤を用い、上記の金属用研磨液を用い

て、下記の研磨条件でCMPした。

(研磨条件)

基板：厚さ200nmのタンタル膜を形成したシリコン基板

厚さ1μmの二酸化シリコン膜を形成したシリコン基板

厚さ1μmの銅膜を形成したシリコン基板

配線溝深さ0.5μm/バリア層：タンタル膜厚50nm/銅膜厚1.0μmのパターン付き基板

研磨布：(IC1000(ロデール社製))

10 独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂

研磨圧力：9.8～29.4KPa(100～300g/cm²)(パターン

ウエハ研磨圧力：19.6KPa(200g/cm²))

基板と研磨定盤との相対速度：36m/min(研磨品の評価)

CMP速度：銅膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

研磨速度の荷重依存：研磨荷重を9.8、14.7、19.6、24.5、29.4KPa(100、150、200、250、300g/cm²)に変えて、その他の研磨条件を一定にして研磨速度の変曲点の有無を調べた。

エッチング速度：攪拌した金属用研磨液(25℃、攪拌100rpm)への浸漬前後の銅膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

30 ディッシング量：二酸化シリコン中に深さ0.5μmの溝を形成して、公知のスバック法によってバリア層として厚さ50nmのタンタル膜を形成し、同様にスバック法により銅膜を1.0μm形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板を基板として研磨を行った。銅の1段目研磨として、基板表面全面で二酸化シリコン上のバリア層タンタルがちょうど露出する時間(オーバー研磨0%)及びその1.5倍の時間(オーバー研磨50%)で研磨を行った。触針式段差計で配線金属部幅100μm、絶縁膜部幅100μmが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量を求めた。

40 【0037】実施例1～5及び比較例1～2のCMPによる研磨速度を表1に示した。ディッシング量及びその増加量(オーバー研磨0%からの増加量)を表2に示した。

【0038】

【表1】

No.	水溶性 ポリマ (分子量)	研磨 濃度 (wt%)	Cu 研磨速度 (nm/min)					Ta 研磨 速度荷重 200g/cm ² (19.6KPa)	Cu エッチング 速度 (nm/min)
			研磨荷重 (g/cm ²)						
			100 (9.8 KPa)	150 (14.7 KPa)	200 (19.6 KPa)	250 (24.5 KPa)	300 (29.4 KPa)		
実施例 1	ポリマA (12000)	0.05	15	35	63	161	210	0.1	1.0
実施例 2	ポリマA (40000)	0.15	43	75	124	321	365	0.2	0.9
実施例 3	ポリマB (1000)	0.05	35	62	91	162	199	0.1	1.0
実施例 4	ポリマB (5000)	0.15	38	72	119	203	248	0.1	0.9
実施例 5	ポリマA (12000) シリコン酸	0.05	23	49	211	211	249	14.3	1.0
比較例 1	なし	—	79	88	102	112	119	0.1	0.2
比較例 2	ポリマA (12000) ETA 無し	0.05	98	111	123	131	138	0.1	0.0

【0039】

* * 【表2】

	研磨時 間	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
ディッシング 量(nm) (増加量)	オーバー 研磨 0%	50	70	55	60	65	105	160
	オーバー 研磨 50%	70 (20)*	100 (30)	75 (20)	85 (25)	100 (35)	165 (60)	230 (70)

*: () 内はオーバー研磨0%からの増加量

【0040】比較例1及び比較例2では、研磨速度の荷重依存性において研磨速度が急激に立ち上がる変曲点が、少なくとも設定研磨荷重付近には見られない。また、銅のエッチング速度が大きいために、低研磨荷重側の研磨速度が大きく、荷重による研磨速度の変化が小さい。その結果、平坦化効率が悪く、初期の段差を残した状態でバリア層タンタルに達してしまうためにオーバー研磨0%のディッシング値が大きい。また、固体砥粒を含有しないために絶縁膜部ではバリア層タンタルで研磨が停止するが、エッチング速度が大きく平坦化後も銅の※50

40※研磨速度が低下しないために銅配線部ではディッシングが進行してしまい、オーバー研磨耐性が悪い。それに対し実施例1～5では、銅のエッチング速度も十分小さいだけでなく、研磨速度の荷重依存性において研磨速度が急激に立ち上がる変曲点が、荷重19.6～24.5KPa(200～250g/cm²)の範囲に存在する。設定研磨荷重19.6KPa(200g/cm²)において、パターン凸部の実効圧力は変曲点よりも高くなるために高速で研磨され、パターン凹部の実効圧力は変曲点よりも低くなるために研磨速度が小さい。その結果、パターン凸部が選択的に研磨されるために、オーバー研

磨0%のディッシング値が小さく、平坦化後には研磨速度が十分小さくなるために、オーバー研磨50%時のディッシング増加量も少ない。特に、固体砥粒を含有しない実施例1~4では、バリア層タンタルの研磨速度も小さいために、エロージョンによる配線厚みの減少もない。

【0041】

【発明の効果】本発明の金属用研磨液は、金属埋め込み配線形成等のリセスCMP技術において、金属等の埋め込み膜の余分な成膜層の除去及び平坦化を効率的に、かつプロセス管理も容易に行うことができ、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた基板の研磨方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード(参考)
H01L 21/3205		H01L 21/88	K R
(72)発明者 内田 剛		(72)発明者 五十嵐 明子	
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内		茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内	
(72)発明者 寺崎 裕樹		Fターム(参考) 3C058 AA07 CA01 CB01 DA02 DA12	
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内		DA17	
		5F033 HH11 HH12 HH21 HH32 MM01	
		MM12 MM13 QQ48 QQ50 WW01	
		XX01	